

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-258263

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>  
F 16 J 3/02識別記号 庁内整理番号  
A-8613-3J

⑩公開 昭和62年(1987)11月10日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑪発明の名称 ダイアフラム

⑪特 願 昭61-99695  
⑪出 願 昭61(1986)4月30日⑪発明者 堀内範之 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成  
株式会社内  
⑪発明者 二之宮藤雄 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成  
株式会社内  
⑪出願人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地

## 明細書

## 1. 発明の名称

ダイアフラム

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記 A、B、C、D 層を順次積層してなるダイアフラム。

A 層：燃料に接するフッ素ゴム層。

B 層：不飽和ニトリル含量 43～60wt% の

NBR とフッ素ゴムとのフッ素ゴム 25～95wt%

0.1% であるブレンドゴム層。

C 層：補強繊維層。

D 層：NBR、CR、エビクロルヒドリン系ゴム、NBR と PVC とのブレンドゴムからなる群より選択された 1 ないし 2 以上の成分からなるゴム層。

(2) 下記 A、B、C、D 層を順次積層してなるダイアフラム。

A 層：燃料に接するフッ素ゴム層。

B 層：不飽和ニトリル含量 43～60wt% の

NBR とフッ素ゴムとのフッ素ゴム 25～95wt%

0.1% であるブレンドゴム層部に対してオレフィンーアクリル酸エステル共重合体を 1～20 容量部を添加したブレンドゴム層。

C 層：補強繊維層。

D 層：NBR、CR、エビクロルヒドリン系ゴム、NBR と PVC とのブレンドゴムからなる群より選択された 1 ないし 2 以上の成分からなるゴム層。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は自動車用燃料回路に適用されるダイアフラムに関する。

## &lt;従来の技術&gt;

昨今の燃料回路系ダイアフラムは、ガソリンがエンジンの高温又は内圧の増大に伴ない劣化しやすく、耐劣化ガソリン性が要求される。また、燃料事情の悪化に伴なう耐アルコール添加ガソリン性の向上が要求される等、従来に比して種々の苛酷な条件下における諸性能が要求されている。

このような諸性能を満たすゴム材料としてフッ

素ゴムがある。フッ素ゴムは、耐熱性、耐ガソリン性、耐劣化ガソリン性に優れている。従って、このフッ素ゴムをダイアフラムに使用することが、従来提案されている。

＜発明が解決しようとする問題点＞

しかし、このフッ素ゴムは他のNBR・CHR等のゴム材料に比して10～20倍と非常に高価であるため、コスト的見地から、燃料接触側の層のみを薄肉のフッ素ゴムで形成することが望ましい。しかし、このフッ素ゴム層を薄肉にしすぎると、劣化ガソリン等が補強繊維層を透過してこの繊維層に接するゴム層に至り該ゴム層を劣化させるため、フッ素ゴムの優れた諸性能を生かすことができない場合も考えられる。

＜解決するための手段＞

本発明は、上記にかんがみ、フッ素ゴム層を薄肉にしてもフッ素ゴムの優れた諸性能を維持できるダイアフラムを得るために、燃料と接触するフッ素ゴム層と補強繊維層との間に特定のゴム層を設けることに着目し下記手段を採用した。

シクロロトリフルオロエチレン共重合体、1,1-ジフルオロエチレン-バーフルオロアクリル酸誘導体共重合体、1,1-ジフルオロエチレン-バーフルオロビニルエーテル共重合体等又はこれらのブレンド物を例示できる。なお、上記例示中、1,1-ジフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体及び1,1-ジフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体が特に好ましい。

B層2は、NBRとフッ素ゴムのブレンドゴム(A成分)又はA成分100容量部に対してオレフィン-アクリル酸エステル共重合体(B成分)を1～20容量部を添加したブレンドゴムで形成される。

ここで、A成分におけるNBRとは、共役ジエンと $\alpha$ -不飽和ニトリルとの共重合体を指し、共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等を例示でき、不飽和ニトリルとしては、アクリロニトリ

第1の手段は、中間のゴム層を、不飽和ニトリル含量43～60wt%のNBRとフッ素ゴムとのフッ素ゴム25～95v0.1%であるブレンドゴム層で形成し、

第2の手段は、不飽和ニトリル含量43～60wt%のNBRとフッ素ゴムとのフッ素ゴム25～95v0.1%であるブレンド100容量部に対してオレフィン-アクリル酸エステル共重合体を1～20容量部を添加したブレンドゴム層で形成した。

＜構成の説明＞

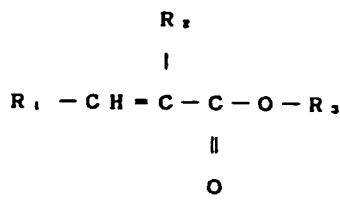
以下本発明のダイアフラムを図例を基に説明する。このダイアフラムは燃料接触側からA層1、B層2、C層3、D層4が積層されて構成されている。

A層1は、フッ素ゴムで形成され、具体的には、1,1-ジフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、1,1-ジフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体、1,1-ジフルオロエチ

ル、メタアクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等を例示できる。上記例示中、共役ジエンとしては1,3-ブタジエンが、不飽和ニトリルとしてはアクリロニトリルが好ましい。NBR中の不飽和ニトリルの含量については、43～60wt%の範囲内とする。43wt%未満ではフッ素ゴムとの相溶性に欠け、また、60wt%を越えると可塑性に欠け(ゴム状弾性が低下)それぞれ望ましくない。NBRの分子量は特に制限はないが、ムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub> 100°C)で30～150であることが好ましい。また、A成分におけるフッ素ゴムは前述のA層において例示したものを用い、フッ素ゴムのNBRとの配合割合は、25～95v0.1%とし、残部NBRとする。このとき、フッ素ゴム25v0.1%未満ではB層に耐劣化ガソリン性等の物性上の問題が生じかつ、A層との接着力も低下する。95v0.1%を超えるとコスト的な効果がない。

また、B成分におけるオレフィンとしては、炭酸数2～20の直鎖状又は分岐状の不飽和炭化水

素で、好ましくは炭素数2～8の不飽和炭化水素である。この不飽和炭化水素としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ベンテン-1, 2-メチルベンテン-1、ヘキセン-1、ブテン-2、4-メチルベンテン-1、2-メチル-4-フェニルブテン-1、オクタデセン-1、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 3-5-ヘキサトリエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-メチル-4-クロロベンテン-1等を例示できるが、特にエチレンが好ましい。アクリル酸エステルとしては、次の一般式で表わされるものである。



さらにB成分には、硫黄架橋点、アミン架橋点を与える第三成分モノマーを10m.o.1%以内の割合で共重合させることができが、具体的には、ジビニルベンゼン、5-エチリデン-2-ノルボネン、アクリル酸シクロヘキセニル、N-1'-ブロベニルアクリルアミド、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸、メタアクリル酸、p-ブロムメチルステレン等を例示できる。

B成分の分子量については、特に制限はないが、極限粘度(ベンゼン溶液中30℃)が0.3～1.0d1/gのものが好ましい。

B成分のA成分100容量部に対する配合比は、前述の通りであるが、好ましくは5～15容量部である。B成分が1容量部より少ないと、NBRとフッ素ゴムとの相溶性を高め、物性を向上させ

但し、

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> : 水素、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲン、又は炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基のいずれかである。

R<sub>3</sub> : 炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素である。

具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アリル、アクリル酸クロロチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸シクロペシテニル、アクリル酸n-トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル及びこれらのアクリル酸のα位又はβ位に炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン等の置換基を有するものである。

B成分中の、モノマー中の配合割合は、オレフィン10～70m.o.1%、残部アクリル酸エステルとする。

る効果が小さく、20容量部を超えると、得られるB層に物性上の問題を生じる。

なお、B層をA成分にB成分を加えたブレンドゴムで形成した場合は、A成分単独の場合に比して、B層の諸物性が、特に耐劣化ガソリン性、及びA層との加硫接着性が向上する。これは、フッ素ゴムが海相となるためであると思われる。C層3は織布、具体的には、ナイロン布、ポリエステル布、綿布等からなる補強綿維層である。この層には、場合によりB層2、D層4との接着性を高めるため、接着剤を塗布しても良い。

D層4は、NBR、CR、エピクドルヒドリン系ゴム、NBRとPVCとのブレンドゴムからなる群より選択された1ないし2以上の成分からなるゴム層である。この層は、外気と直接接触するため耐寒性耐オゾン性が要求されるとともに、A、B、C層を透過してきた燃料に対しても耐性が要求される。そのため、両性能にバランスのとれた上記群からなるゴムが選択される。

上記各ゴム材料には、通常使用される各種副資

材、例えばカーボンブラック、シリカ、金属酸化物のような無機質充填剤やリグニンのような有機質充填剤、軟化剤、可塑剤、酸化防止剤、着色剤等を適宜配合し、さらに有機過酸化物、ポリアミン、硫黄等の加硫剤が配合される。

## &lt;作用・効果&gt;

このように構成されたダイアフラムは、フッ素ゴムからなるA層1が薄肉であっても、後述の実施例で示すように、フッ素ゴムの諸性能、特に耐劣化ガソリン性を維持でき、しかもA層1とB層2との接着力も良好である。さらに、D層として、廉価で耐寒性、耐オゾン性耐燃料油性のバランスの良い材料を選択したので、ダイアフラム全体の性能を低下させることはない。

## &lt;実施例&gt;

実施例及び比較例に用いたA層及びB層はそれぞれ第1表及び第2表に示す配合の材料を用いた。劣化ガソリン作動耐久試験用のダイアフラムは、A層(0.2mm)、B層(0.3mm)、C層(ナイロン平機布)、D層(NBR、0.5m

m)を積層し、150°C × 60分でシート状に加硫し、その後製品形状に打抜きダイアフラムとした。層間接着力のテストピースは、A層及びB層のゴム材料をそれぞれ2mmのシート状にロール分出したものを重ねて、150°C × 60min、100kgf/cm<sup>2</sup>で加圧加硫して作成した。

各試験方法は下記の如くである。

## (A) 層間接着力(ガソリン浸漬前)

…JIS-K-6301により行なった。

## (B) 層間接着力(ガソリン浸漬後)

…フェューエルDに40°C × 48hr 浸漬

後JIS-K-6301により行なった。

## (C) 耐劣化ガソリン(作動耐久)性

…ダイアフラムをフェューエルポンプに組付け、このフェューエルポンプにてラウリルバーオキサイドを1wt%含むフェューエルCにて80°Cで1000hr圧送後、A層及びB層の亀裂の有無をまたA層とB層との剥離の有無を目視により判定する。なお、○は亀裂無し

×は亀裂あり。

第3表に示す試験結果から、本発明を適用したダイアフラム(実施例1～6)は、いずれもB層をフッ素ゴム単独で形成したダイアフラム(比較例1、3)に比しても耐劣化ガソリン性及び層間接着力において損色のないことがわかる。また、B層をNBR単独で形成したダイアフラム(比較例2、4)は耐劣化ガソリン性、層間接着力も非常に悪く実用に耐えないことがわかる。

第1表

	I(重量部)	II(重量部)
フッ素ゴム	バイトン430 (※1) 100	バイトンGF (※2) 100
MgO	3	3
SRFカーボン ブラック	10	10
Ca(OH) <sub>2</sub>	6	—
トリアリル イソシアヌレート	—	3
2.5ジメチル-2.5 ジ(1-ブチルペル オキシ)ヘキサン3 (40%過酸化物)	—	3

※1) 商品名、米国デュポン社製造、1,1-ジフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン二元共重合体。

※2) 商品名、米国デュポン社製造、1,1-ジフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチテン三元共重合体。

第2表

	実施例 1 2 5 6	実施例 3	実施例 4	比較例 1・3	比較例 2・4
	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)
ゴム成分	100	100	100	100	100
MTカーボンブラック	10	10	10	10	10
MgO	2	1.7	1.3	3	5
Ca(OH) <sub>2</sub>	6	6	6	6	—
トリアリル					
イソシアヌレート	1	1.35	1.65	—	3
キュラティブ#20(※1)	2	1.7	1.3	3	—
キュラティブ#30(※1)	2.5	2.1	1.7	3.8	—
バーヘキシン25B-40(※2)	0.75	0.95	1.2	—	2.1

※1) 商品名、米国デュポン社製ポリオール架橋剤

キュラティブ#20: 有機 fosfornium 塩 33%

キュラティブ#30: ジハイドロキシ芳香族化合物 50%

※2) 商品名、日本油脂(株) 製造、有機過酸化物。

第3表

A層 ゴム材	B層 ゴム成分配合	層間接着力 (kg/25 mm)				耐劣化ガソリン(作用耐久)性			
		NBR ※1)	バイトン B-50※2)	VAMAC N-123※3)	GASOLIN 浸漬前	GASOLIN 浸漬後	A層	B層	A層とB層との剥離の有無
実施例1	II	50	50	0	19.5	12.4	○	○	無
~ 2	II	50	50	10	23.5	14.9	○	○	↑
~ 3	II	60	40	10	21.5	15.0	○	○	↑
~ 4	II	70	30	10	16.0	10.4	○	○	↑
~ 5	I	50	50	0	18.4	11.7	○	○	↑
~ 6	I	50	50	10	21.0	13.5	○	○	↑
比較例1	II	0	100	0	23.0	13.5	○	○	↑
~ 2	II	100	0	0	0.7	0	○	×	有
~ 3	I	0	100	0	24.0	14.5	○	○	無
~ 4	I	100	0	0	0.5	0	○	×	有

※1) 結合アクリル含量が48%の1,3-ブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴム。

※2) 商品名、米国デュポン社製造: 1,1-ジフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-トラフルオロエタン三元共重合体。

※3) 商品名、米国デュポン社製造: エチレン-メチルアクリレート-アクリル酸三元共重合体、ゴム成分81%。

4. 図面の簡単な説明

図はこの発明を適用したダイアフラムの例を示す断面図である。

1 : A層

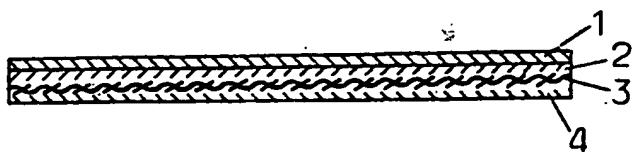
2 : B層

3 : C層 (補強繊維層)

4 : D層

特許出願人

豊田合成株式会社



図

PAT-NO: JP362258263A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62258263 A  
TITLE: DIAPHRAGM  
PUBN-DATE: November 10, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
HORIUCHI, NORIYUKI  
NINOMIYA, FUJIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYODA GOSEI CO LTD	N/A

APPL-NO: JP61099695

APPL-DATE: April 30, 1986

INT-CL (IPC): F16J003/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To supply a diaphragm having an excellent gasoline degradation resistance with low price by making thin a fluororubber layer and providing a blended rubber layer of NBR and fluororubber between a reinforcing fiber layer.

CONSTITUTION: A fluororubber layer 1 adjoining to the fuel, a blended rubber layer 2 of 43-60wt% NBR containing unsaturated nitrile and 25-95voc% fluororubber and a reinforcing fiber layer 3 are laminated sequentially. A rubber layer 4 composed of more than one or two components selected from NBR, CR, epichlorohydrin system rubber or blended rubber of NBR and PVC is further laminated over the lowermost layer thus providing a four layer structure. Even if the expensive fluororubber layer 1 is made thin, the transmission of degraded gasoline can be prevented by means of layer B thus preventing degradation of rubber layer D. Consequently, a diaphragm composed of four layers can be provided with low price without sacrifice of the performance.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1987-353286

DERWENT-WEEK: 198750

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Diaphragms resistant to gasoline - based on fluorinated rubber layers, blended rubber layers and reinforced fibre layers etc.

PATENT-ASSIGNEE: TOYODA GOSEI KK[TOZA]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0099695 (April 30, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP <u>62258263</u> A	November 10, 1987	N/A	006 N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 62258263A	N/A	1986JP-0099695	April 30, 1986

INT-CL (IPC): F16J003/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62258263A

BASIC-ABSTRACT:

The diaphragms comprise continuously laminated A, B, C and D layers where, A layers=fluorinated rubber layers which are contacted to fuels, B layers=blended rubber layers which comprise (i) NBR contg. 43-60 wt.% unsatd. nitriles and (ii) 25-95 wt.% of fluorinated rubbers, C layers=reinforced fibre layers, and D layers=rubber layers which are one or more than two of NBR, CR, epichlorhydrin rubbers or blended rubbers of NBR and PVC.

Pref. the diaphragms have B layers which are blend rubber layers comprising (i) 100 vol.pts. of blend rubber layers which comprise (ia) NBR contg. 43-60 wt.% unsatd. nitriles and (ib) 25-95 wt.% of fluorinated rubbers and (ii) 1-20 vol.pts. of olefin-acrylate copolymer.

USE/ADVANTAGE Resistance to degraded gasolines of A layers can be maintained even the layers are thin. Adhesive power between A and B layers is good and D layers are cheap and resistant to the cold, ozone and fuels. The diaphragms are used for automobile fuel supply passages.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: DIAPHRAGM RESISTANCE GASOLINE BASED FLUORINATED RUBBER LAYER BLEND RUBBER LAYER REINFORCED FIBRE LAYER

DERWENT-CLASS: A18 A88 Q65

CPI-CODES: A04-B04; A04-B08; A04-E02E1; A04-E10; A05-H04; A07-A02A1; A07-A04E; A12-H07; A12-S08D1;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0011 0013 0209 0210 0215 0218 0231 0234 0376 3170 0488 0759  
1095 1107 1595 2212 2599 2607 2608 2654 3252 2670 2726 3284 3300 2829  
Multipunch Codes: 014 028 032 034 04- 040 041 046 061 062 063 064 072 074 076  
081 117 122 124 199 247 27& 308 309 336 351 352 42& 443 477 504 53& 54& 541 545  
548 57& 575 596 597 600 623 629 672 688 720 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-151408

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1987-264617